Ueber das

tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin

des

Meta-Xylols.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Max Heine

aus Magdeburg.

Berlin.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld.

1892.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Nachstehende Arbeit wurde im chem. Universitätslaboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis von mir ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Michaelis für seine rege Theilnahme an den Fortschritten meiner Arbeit und für die freundliche Hülfe, die er mir dabei zu Theil werden liess, meinen tiefgefühltesten Dank zu sagen.

Rostock, im Februar 1892.

Max Heine.

Einleitung.

Von den organischen Verbindungen mit den zur Stickstoffreihe gehörenden Elementen: Phosphor, Arsen und Antimon ist am längsten eine zuerst im Jahre 1760 von Cadet[1]) erhaltene Arsenverbindung bekannt.

Es war eine schwere, rauchende, an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch, die er durch Destillation der arsenigen Säure mit Kaliumacetat erhielt.

Diese unter dem Namen Cadets „rauchende arsenikalische Flüssigkeit" bekannt gewordene neue, äusserst giftige Verbindung untersuchte Thénard[2]) 1804 weiter und stellte fest, dass sie „Oel, Essigsäure und Arsenik im metallischen Zustande" enthalte.

Die wahre Zusammensetzung dieses Körpers erforschte erst Bunsen[3]) 1839, nachdem er sowohl, wie auch Berzelius, Dumas u. a. schon vorher vergebliche Versuche in dieser Richtung unternommen hatten.

Bunsen zog anfangs aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass ein von ihm als „Alkarsin"[4]) bezeichneter „polymerischer Alkohol" von der Zusammensetzung: $As_2C_4H_{12}$ der Hauptbestandtheil des bei der Reaktion erhaltenen Gemisches sei.

Bei weiterer Untersuchung fand er jedoch die Substanz sauerstoffhaltig und erhielt nun die Formel[5]): $As_2OC_4H_{12}$.

---

[1]) Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers. 3. 363.
[2]) Ann. chim. 52, 54.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 37, 1.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 24, 271.
[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 31, 175.

Die Versuche wurden durch die als Verunreinigung vorhandenen grösseren Mengen Kakodyl erschwert.

Durch Destillation des Alkarsins mit Salzsäure erhielt er dann das Kakodylchlorür von der Zusammensetzung: $As_2 Cl_2 C_4 H_{12}$.

In den Jahren[1]) 1841 und 1842 beschrieb Bunsen in einer längeren Abhandlung verschiedene von ihm dargestellte Kakodylderivate.

Ausserdem gelang es ihm in demselben Jahre das Kakodyl als Radikal der Kakodylverbindungen zu isolieren, indem er Zink auf Kakodylchlorür in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken liess.

Er erhielt eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit von furchtbar widrigem Geruch. Das Kakodyl ist an der Luft so entzündlich wie Phosphordampf.

Im Jahre[2]) darauf beschloss Bunsen seine historischen Arbeiten über das Kakodyl mit der Darstellung einer Kakodylsäure: $As_2 O_4 C_4 H_{14}$ und der verschiedenen kakodylsauren Salze.

Als ein Analogon des von Thénard entdeckten Stibmethyliums erhielten dann Cahours und Riche[3]) im Jahre 1853 durch Einwirkung von Arsenzink auf Jodmethyl ein festes krystallisiertes Jodarsenmethylium neben einer stark nach Knoblauch riechenden Flüssigkeit, welche mit dem Kakodyl identisch war.

Landolt[4]) veröffentlichte darauf im Jahre 1854 seine Untersuchungen über die Arsenäthyle, in denen er zeigte, dass bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Arsennatrium auf Jodäthyl ein Gemenge von Aethylkakodyl und Arsentriäthyl entstehe. Erstere Art von Verbindungen entspricht vollkommen den Kakodylverbindungen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 37, 1 u. 42, 25.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 46, 1.
[3]) Compt. rend. 36, 1001 u. 39, 541.
[4]) Annal. d. Chem. und Pharm. 89, 301.

Durch Destillation von buttersaurem Kalium mit arseniger Säure erhielt später Wöhler[1]) eine dem Alkarsin ähnliche Arsenpropylverbindung.

Zu gleicher Zeit stellte A. W. Hofmann[2]) vom Triäthylarsin Doppelverbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid dar.

Als Ausgangspunkt einer neuen Reihe von aromatischen Arsenverbindungen stellte im Jahre 1858 Baeyer[3]) durch Erhitzen von Dimethylarsentrichlorid das Arsenmonomethylchlorür dar.

Cahours[4]) erhielt im Jahre 1859 in einer Fortsetzung seiner früheren Arbeit krystallisierbare Doppeljodide, aus diesen durch Kalilauge das Arsenmethyliumjodid und daraus durch Destillation das Trimethylarsin.

In einer späteren Arbeit beschreibt Cahours[5]) auch noch einige Polyjodide von der Zusammensetzung: $As(CH_3)_4J_3$, ähnlich den Polyjodiden des Tetramethylammoniums. Als Ausgangspunkt diente ihm dabei Tetramethyl- und Tetraäthylarsoniumjodid. Letztere Verbindungen sind beständig gegen Kalilauge ebenso wie die entsprechenden Ammoniumverbindungen.

Hofmann[6]) gelangte dann noch zu einem Vinyltrimethylarsoniumbromid und zu einer Reihe von Diarsoniumverbindungen und denselben entsprechenden Phospharsonium- und Arsammoniumverbindungen.

Viel später, als Cadet die ersten organischen Arsenverbindungen dargestellt hatte, wurden Versuche unternommen, organische Phosphorbasen darzustellen.

Die ersten Versuche in dieser Richtung führte Thénard[7]) im Jahre 1846 aus, indem er Chlormethyl auf Phosphorcalcium einwirken liess.

Die erhaltenen Produkte liessen sich, analog den Arsen-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103, 375.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 105, 265.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 105, 265.
[4]) Compt. rend. 49, 57.
[5]) Compt. rend. 50, 1002.
[6]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. I, 306.
[7]) Jahresbericht über Chemie 1847/48, 645.

verbindungen, als Phosphorwasserstoff betrachten, in dem der Wasserstoff durch äquivalente Mengen Methyl vertreten ist.

Thénard untersuchte diese Verbindungen nicht genauer, da dieselben ihres furchtbaren Geruches und ihrer leichten Explosionsfähigkeit wegen sehr schwierig zu erhalten waren. Ausserdem erregten diese Forschungen zur Zeit ihrer Veröffentlichungen nicht das Interesse, welches sie beanspruchten.

Erst durch die spätere Entdeckung der Ammoniakbasen und die eingehenden Untersuchungen derselben wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker wieder auf die Thénard'schen Versuche gelenkt, und zwar war es hier zuerst ausschliesslich A. W. Hofmann, der sich mit diesen schönen Verbindungen beschäftigte.

Im Jahre 1857[1]) wollte derselbe erforschen, ob man im Phosphorwasserstoff, ebenso wie im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale teilweise substituieren könne und in welcher Weise das allmähliche Eintreten von Alkoholradikalen die Natur der ursprünglichen Verbindung verändere.

Die Untersuchungen des um die Zeit dargestellten Triäthylarsins hatten ergeben, dass diese Verbindung basische Eigenschaften fast von der Stärke des Ammoniaks zeigt, ebenso wie es bei dem Methylamin, Di- und Trimethylamin der Fall ist. Hofmann nahm nun an, dass sich bei richtig gewählter Methode auch die analogen Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs würden erhalten lassen.

Er[2]) versuchte erst analog der Thénard'schen Methode zu arbeiten, mit der Aenderung, dass er anstatt des gasförmigen Chlormethyls, das leichter zu handhabende Jodmethyl und für Phosphorcalcium eine Verbindung von Phosphor und Natrium zur Reaktion verwandte. Dabei erhielt er ein Gemenge von Körpern, die dem Kakodyl entsprachen, also: R_2PJ und R_3P, ausserdem noch eine Verbindung: R_4PJ.

Hofmann gab aber diese Art der Herstellung der organischen Phosphorverbindungen bald auf, da diese Darstellung

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 104, 1.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. IV, 205.

und die nachherige Trennung der neuen Körper äusserst unsicher und schwierig war.

Er brachte nun bei einem neuen Versuch das von Frankland durch Einwirkung von Jodmethyl resp. Jodäthyl erhaltene Zinkmethyl resp. Zinkäthyl zur Verwendung, indem er darauf Phosphortrichlorid wirken liess.

Das Resultat der Reaktion war, bei Benutzung des Zinkäthyls, ein Gemenge von Phosphortriäthyl und Zinkchlorid:

$$3[Zn(C_2H_5)_2] + 2PCl_3 = 2[(C_2H_5)_3P], 3ZnCl_2.$$

Durch Alkali setzte er dann die Base in Freiheit.

Trotzdem dieser Prozess glatt von statten ging und sehr gute Ausbeute lieferte, suchte Hofmann doch noch nach einer anderen Darstellungsweise, da die Bereitung des Zinkäthyls noch viele Schwierigkeiten bot.

Er beabsichtigte nun, den Phosphorwasserstoff unter Druck in Gegenwart eines Alkalis zu entwickeln. In einem geschlossenen Rohr setzt er Jodphosphonium mit der dreifachen Menge Jodäthyl und ein wenig Wasser einer 10stündigen Erhitzung auf 160—180° aus, worauf er die Röhre nach dem Erkalten öffnete. Hierbei entströmten Jod- und Phosphorwasserstoff.

Es trat nach dem Abdestillieren des nicht angegriffenen Jodäthyls und Behandeln des zu einem Syrup eingedampften Rückstandes mit Alkali ein spezifischer Geruch auf, der, wie sich bei weiteren Untersuchungen der Phosphorbasen zeigte, letzteren eigentümlich ist. Hofmann schloss diesem Geruche nach, dass sich eine Verbindung von Aethyl mit Phosphor gebildet habe.

Hofmann erhielt aber bei dem Destillieren des Gemisches eine so geringe Ausbeute, dass er keine weiteren Untersuchungen ausführen konnte. Er nahm aber bestimmt an, dass sich Triäthylphosphin bei der Reaktion gebildet habe, und dass nur der freiwerdende Jodwasserstoff eine grössere Ausbeute verhindert habe. Diesem Uebelstand glaubte Hofmann dadurch abhelfen zu können, dass er Jodphosphonium auf Alkohol einwirken liess, wobei sich freier Phosphorwasserstoff, Jodäthyl und Wasser bilden sollten, die dann unter Bildung von Triäthylphosphin weiter miteinander reagieren würden.

Die Versuche bestätigten dann auch vollauf diese Voraussetzung.

Hofmann[1]) erhielt nach 8stündigem Erhitzen des Jodphosphoniums und Alkohols im geschlossenen Rohr auf 180° eine in Wasser klar lösliche Krystallmasse. Die Krystalle waren ein Gemisch von Tri- und Tetraäthylphosphoniumjodid, die er leicht durch Natriumhydrat von einander trennte.

Er erhielt dann auch ein reines Triäthylphosphin als eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit vom konstanten Siedepunkt 128°.

Im verdünnten Zustande hat die reine Verbindung im Geruch eine Aehnlichkeit mit der Hyazinthe.

Auf dieselbe Weise stellte Hofmann dann auch ein Trimethylphosphin dar.

Bei diesen Reaktionen hatten sich aber keine sekundären oder primären Phosphine gebildet, wie Hofmann eigentlich erwartet hatte.

Erst einige Zeit später[2]) erhielt er diese Verbindungen. Die Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium, Zinkoxyd und Jodäthyl gab ein Gemenge einer Doppelverbindung von jodwasserstoffsaurem Monoäthylphosphin und Jodzink mit einem Diäthylphosphin, die er leicht von einander trennen konnte.

Nachdem es A. W. Hofmann so gelungen war, primäre, sekundäre und tertiäre Phosphorbasen darzustellen, wurden nach und nach deren Derivate auch näher untersucht und beschrieben.

So erhielt Hofmann[3]) 1861 ein Triäthylallylphosphoniumjodid durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Allyljodid. Ferner Säurephosphine durch Einwirkung von Allylsenföl auf Triäthylphosphin in Gegenwart von Aether.

Cyanphosphor stellten Hübner und Wehrhahn 1863 durch Erhitzen von Cyansilber mit Phosphorchlorür dar.

Im Jahre 1880 gelang es A. Michaelis aus Quecksilber-

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. IV, 206.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. IV, 431.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. I, 52, 287.

äthyl und Phosphortrichlorid ein Aethylphosphorchlorür zu erhalten.

Ebenderselbe[1]) veröffentlichte im März 1884 eine Arbeit, in der er zeigte, dass durch Eintragen von Chloraluminium in ein Gemisch von Phosphorchlorür und Aceton ein Diacetonylphosphorchlorür entsteht, das einen durch Sauerstoff geschlossenen Ring darstellt.

Einige Jahre später, nachdem Thénard seine Arbeiten über alkylierte Phosphorbasen begann, wurden Versuche angestellt, analoge Antimonbasen darzustellen.

Es geschah dies im Jahre 1850 durch Löwig und Schweitzer,[2]) welche sich durch Bunsen's berühmte Arbeit über das Kakodyl veranlasst fühlten, die Einwirkung von Jodäthyl auf Antimonkalium zu studiren, nachdem der eine von ihnen schon einige Jahre vorher Versuche, jedoch ohne nennenswerthe Resultate in dieser Richtung unternommen hatte.

Sie erhielten so das Triäthylstibin oder, wie sie es damals nannten, das Stibäthyl,

Das dazu nöthige Antimonkalium stellten sie sich durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von rohem Weinstein mit Antimon im hessischen Tiegel dar. Nach dem Erkalten des Gefässes erhielten sie einen vollkommen krystallisierten metallglänzenden Regulur, der bei Reiben leicht explodiert.

Um letzteres zu verhindern, wurde der Masse während des Reibens 2—3 Theile Quarzsand zugesetzt.

Zu diesem Gemisch gaben Löwig und Schweitzer eine im Verhältnis sehr geringe Menge Jodäthyl, welches nach ihrer Erfahrung am leichtesten reagierte. Der leichten Explosionsfähigkeit des Antimonkaliums wegen konnte nur mit kleinen Mengen gearbeitet werden. Die Reaktion wurde in einem kleinen Kolben vorgenommen, der mit einer Destillationsröhre verbunden ist, durch die das bei der Reaktion durch Erhitzung verflüchtigte Jodäthyl überdestilliert.

Nach wenigen Minuten ist der Versuch beendet und wird

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XVIII, 899.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 75, 315.

nun das Produkt mittelst eines komplizierten Apparates[1]) im tocknen Kohlensäurestrom einer Destillation unterworfen.

Das Produkt der Destillation, welches, wie schon gesagt, von den Entdeckern Stibäthyl genannt wurde, beschrieben diese als eine leicht bewegliche, wasserklare, stark das Licht brechende Flüssigkeit, von wenig angenehmem, aber nicht störendem Geruch, welche sich an der Luft leicht entzündet und im Kohlensäurerestrom bei 158,5° siedet.

In ihrer Arbeit beschreiben die Verfasser noch einige Reaktionen, durch welche sie beweisen, dass das Stibäthyl gleich dem Kakodyl alle Eigenschaften eines selbständigen Radikales besitzt.

In einer zweiten[2]) Abhandlung zeigen dann Löwig und Schweitzer die leichte Reaktionsfähigkeit des Stibäthyls, indem sie mit den Halogenen, mit Sauerstoff, Selen und Schwefel Derivate darstellen, ausserdem auch mehrere Salze.

Neben dem Stibäthyl entstanden bei der Darstellung desselben noch farblose spiessige Krystalle, die Jod enthielten, aber wegen zu geringer Menge, von den beiden, mit der Arbeit Beschäftigten nicht näher untersucht werden konnten.

Ueber die Krystalle giebt nun Landolt[3]), in seiner Arbeit über ein Stibmethyl, Aufschluss.

Er hält sie für Stibäthyliumjodid resp. Stibmethyliumjodid.

In dieser Abhandlung, die Landolt 1851 veröffentlichte, berichtet er, dass er ein Stibmethyl nach derselben Methode dargestellt habe, wie Löwig und Schweitzer ihr Stibäthyl, dem es in physikalischer Hinsicht vollkommen ähnlich sei, und dass es, ebenso wie letzteres, sehr stark reaktionsfähig sei und viele Derivate leicht ergebe.

Beim Studium dieser Abkömmlinge des Stibmethyls gelangte eben Landolt, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Stibmethyl, zu dem oben erwähnten Stibmethyliumjodid $(CH_3)_4SbJ$.

Dieser Körper bot ihm nun Gelegenheit, eine Reihe von Verbindungen darzustellen, welche alle als gemeinsames Radikal

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 75, 315.
[2]) Annal. d. Chem. u. Phys. 75, 327.
[3]) Annal. d. Chem. u. Phys. 78, 91.

die Atomgruppe: $(CH_3)_4Sb$ enthielten, also sich den Ammonium-Verbindungen vollkommen analog zusammengesetzt erwiesen.

Landolt gab dem Radikal den Namen „Stibmethylium".

R. Löwig[1]) wurde durch diese Arbeit veranlasst, auch das analoge Stibäthylium nebst seinen Derivaten darzustellen.

Den Mono- und Diäthyl- (resp. methyl-) Arsinen analog zusammengesetzte Mono- und Diäthyl- (resp. methyl-) Stibine sind nicht dargestellt.

Im Jahre 1855 vermehrte Berlé[2]) die Reihe der organischen Antimonverbindungen durch die Darstellung eines Stibtriamyls und einen daraus erhaltenen Stibbiamyl.

Er erhielt das Stibtriamyl ebenfalls durch Einwirkung von Amyljodid auf Antimonkalium und durch Destillation des Stibtriamyls das Stibbiamyl.

Die von diesen Körpern dargestellten Derivate zeigten, dass das Stibtriamyl zwar noch Aehnlichkeit mit dem Stibmethyl und -äthyl habe, sich aber doch schon etwas von letzteren Antimonverbindungen unterscheide.

So giebt es mit Jodamyl kein Stibamyliumjodid. Noch mehr als bei den Derivaten fällt dieser Unterschied in den physikalischen Eigenschaften auf. Die charakteristische Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit fehlt dem Stibamyl ganz. Dann waren Stibäthyl und Stibmethyl bei der Destillation beständig, wogegen das Stibamyl sich bei dieser Operation zersetzt.

Es scheint somit, als ob die Verbindungsfähigkeit der organischen Antimonverbindungen mit der wachsenden Kohlenstoffatomzahl abnimmt.

Waren die erwähnten Antimonverbindungen bisher alle nach analoger Art hergestellt, so wurden in den folgenden Jahren Versuche unternommen, diese Körper auch auf andre Arten zu gewinnen.

So lehrte A. W. Hofmann[3]) 1859 das Stibäthyl auch durch Behandeln des Zinkäthyls mit Antimonchlorür darzustellen,

[1]) Annal. d. Chem. u. Phys. 97, 322.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 385.
[3]) Annal. d. Chem. u. Phys. 103, 357.
[4]) Jahresberichte d. Chem. 1863, 470.

während Bucton[4]) das Stibmethyl (resp. äthyl-) durch Einwirkung von Antimonchlorür auf Quecksilbermethyl (resp. -äthyl) erhielt.

Letzterem Chemiker gelang es auch durch Destillation von Antimonmethyljodid mit Zinkmethyl sogar alle fünf Valenzen des Antimon durch Methylgruppen zu sättigen, also die Verbindung: $(CH_3)_5\,Sb$ zu erhalten.

Nachdem diese Anfänge in der Herstellung organisch aliphatischer Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffreihe: Phosphor, Arsen und Antimon gemacht und deren leichte Reaktionsfähigkeit durch viele Derivate bestätigt war, richteten auch die Chemiker ihr Augenmerk auf organisch aromatische Verbindungen mit den drei obigen Körpern.

Ausser A. W. Hofmann beschäftigten sich fast ausschliesslich A. Michaelis und seine Schüler mit derartigen äusserst interessanten Verbindungen.

A. W. Hofmann[1]) versuchte im Jahre 1872 ein Phenylphosphin darzustellen, indem er auf Chlorbenzol Jodphosphonium einwirken liess. Aber ebensowenig wie Ammoniak und Chlorbenzol zusammen reagiren, ebensowenig gelang es Hofmann trotz der verschiedenartigsten Versuche aus Chlorbenzol und Jodphosphonium eine aromatische Phosphorverbindung zu erlangen.

Dagegen erhielt er ein Benzylphosphin, analog dem von Cannizzaro und Limpricht aus Ammoniak und Benzylchlorid erhaltenen Benzylamin, indem er Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 160° erhitzte. Es genügte 6 stündiges Erhitzen, um ein Monobenzylphosphin vom Siedepunkt 180° neben einem Dibenzylphosphin zu erhalten. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,PH_2(CH_2C_6H_5), HJ + ZnCl_2 + H_2O \text{ und } 2\,C_6H_5CH_2Cl + PH_4J + ZnO = PH(CH_2C_6H_5)_2 + HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Das Monobenzylphosphin $PH_2CH_2C_6H_5$ erhielt er aus seiner Verbindung mit Jodwasserstoff rein durch Behandeln mit Kali.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. V, 100.

Im Jahre 1873 stellte A. Michalis[1]) dann eine von ihm Phosphenylchlorid genannte Verbindung: $C_6H_5PCl_2$ auf zweierlei Weise her.

Die eine gründet sich auf Umsetzung von Phosphorchlorür mit Benzol bei höherer Temperatur in einem eigens zu diesem Zweck construierten Apparat (Phosphenylapparat):

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2C_6H_5 + HCl.$$

Die andere beruht auf der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = PCl_2C_6H_5 + HgClC_6H_5.$$

Michaelis erhielt eine farblose, das Licht stark brechende an der Luft rauchende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch.

In den folgenden Jahren versuchte dann A. Michaelis ein dem Phosphenylchlorid entsprechendes Monophenylarsenchlorür darzustellen.

Bei seinem ersten Versuch im Jahre 1875[2]) erhitzte er einen Ueberschuss von reinem Arsentrichlorid mit Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr auf 170°. Er erhielt neben einem kristallinischem Produkt eine bei 249° constant siedende, farblose, schwere, das Licht brechende Flüssigkeit von schwachem unangenehmen Geruch, welches das gesuchte Phenylarsenchlorid, wie es Michaelis nannte, war.

Später[3]) fand A. Michaelis, dass Arsentrichlorid und Quecksilberdiphenyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung auf einander einwirken und dass sich die Reaktion bei der Siedetemperatur des Arsentrichlorids vollendet. Es bildet sich so neben Sublimat Phenylarsenchlorid:

$$2AsCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2AsCl_2C_6H_5 + HgCl_2.$$

Im Jahre 1879 gelang es A. Michaelis und W. La Coste[4]) noch auf andere Weise das Phenylarsenchlorid darzustellen.

Sie versuchten es zuerst nach der Reaktion von Friedel und Crafts, indem sie Arsenchlorür auf Benzol bei Gegenwart

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. VI, 816 und Annal. d. Chem. 181, 281.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. VIII, 1316.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. IX, 1567.
[4]) Annal. d. Chem. 201, 191.

von Chloraluminium einwirken liessen. Der Versuch führte jedoch nicht zu dem erhofften Resultat. Es hatte sich kein Phenylarsenchlorid gebildet, sondern nur eine harzige Masse weshalb Michaelis und La Coste glauben, dass die Friedel-Craft'sche Reaktion sich nicht auf alle anorganischen Chloride ausdehnen lasse.

Sie erhielten es dann aber beim Erhitzen der Benzol- und Arsenchlorür-Dämpfe im Phosphenylapparat.[1]) Und zwar bekamen sie nicht nur ein Monophenylarsenchlorid, sondern auch ein Diphenylarsenchlorid und eine geringe Menge eines schön krystallisierenden Triphenylarsins. Sie stellten letzteres dann in grösseren Mengen dar, indem sie das Monophenylarsenchlorür durch Natriumcarbonat in das entsprechende Oxyd überführten und dieses der trockenen Destillation unterwarfen, wobei es in arsenige Säure und Triphenylarsin zerfiel:

$$C_6H_5AsCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + C_6H_5AsO;$$
$$3\,C_6H_5AsO = As_2O_3 + (C_6H_5)_3As.$$

Alle Versuche, in der entsprechenden Weise aus dem Monophenylphosphorchlorür[2]) ein Phosphortriphenyl zu erhalten, gelangen nicht, da die bei der Zersetzung des Phosphenylchlorides entstehende phosphenylige Säure durch trockene Destillation primäres Phosphin und Phosphenylsäure gab, welche sich dann weiter in Metaphosphorsäure und Benzol spaltete.

Ein solches Triphenylphosphin darzustellen gelang dann Michaelis[3]) und Gleichmann, indem sie auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Phenylphosphorchlorür metallisches Natrium einwirken liessen:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = 2\,NaBr + 2\,NaCl + (C_6H_5)_3P.$$

Diese Methode verbesserten Michaelis und Reese[4]) wesentlich dadurch, dass sie an Stelle des theuren Phosphenylchlorides einfach Phosphorchlorür verwandten:

$$PCl_3 + 3\,C_6H_5Br + 6\,Na = 3\,NaBr + 3\,NaCl + (C_6H_5)_3P.$$

[1]) Annal. d. Chem. 181, 283.
[2]) Annal. d. Chem. 181, 303.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. XV, 802.
[4]) Ber. d. D. Chem. Ges. XV, 1610.

Auf dieselbe Weise gelang es nun auch das entsprechende Triphenylarsin[1]) und das Triphenylstibin darzustellen.

Ebenso wurden dann die drei isomeren Tritolylstibine von Gentzken nach der Michaelis'schen Synthese aufgebaut, sowie auch deren Derivate hergestellt.

Von Verbindungen der Elemente: Phosphor, Arsen und Antimon mit Xylol waren bisher nur aus den Arbeiten von Panek und von Weller einige Xylylphosphorverbindungen bekannt.

Panek[2]) hatte ein, noch durch Kohlenwasserstoff verunreinigtes, Xylylphosphorchlorür und einige Derivate desselben dargestellt, indem er gewöhnliches Steinkohlentheer-Xylol vom Siedepunkt 137—140° mit Phosphorchlorür und Chloraluminium zusammen reagieren liess.

Weller[3]), welcher reines m-Xylol anwandte, erhielt bei der Reaktion mit Chloraluminium und Phosphorchlorür reines Xylylchlorphosphin, das jedoch aus zwei Isomeren, die sich nicht trennen liessen, bestand. Doch konnten die daraus erhaltenen Phosphinsäuren leicht getrennt werden (α- und β-Säuren), durch deren Oxydation mit übermangansaurem Kali die entsprechenden Phosphinsäuren $CO_2HC_6H_3(CH_3)PO(OH)_2$ erhalten wurden.

Ein einheitliches Xylylchlorphosphin erhielt Weller aus m-Quecksilberxylyl und Phosphorchlorür durch Erhitzen auf 230—240°.

Es ist eine lichtbrechende farblose Flüssigkeit, welche bei 256—258° siedet.

Ferner stellte er ein p-Xylylchlorphosphin vom Siedepunkt 253—254° dar, indem er auf p-Xylol Phosphorchlorür in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liess.

Da nun anzunehmen war, dass sich analog der Synthese von Michaelis und Reese, auch Bromxylol mit den drei genannten Elementen der Stickstoffreihe zu Trixylyl-Verbindungen umsetzen werde, so versuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XV, 2876 und Annal. d. Chem. 233, 43.

[2]) Ueber die Homologen des Phosphenylchlorides: Dissert. von Clemens Panek, Freiburg i. B. 1881.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. 20, 1720.

$$3C_6H_3(CH_3)_2Br + XCl_3 + 6Na = 3NaCl + 3NaBr + X[C_6H_3(CH_3)_2]_3$$

die entsprechenden Arsen, Antimon und Phosphortrixylyle darzustellen.

Ich benutzte bei meiner Arbeit das durch direktes Bromieren des m-Xylols entstehende Bromxylol von der Stellung 1. 3. 4. und theile in der vorliegenden Abhandlung die Ergebnisse der von mir ausgeführten Untersuchungen mit.

I.

m-Trixylylphosphin und seine Derivate.

Bringt man gemäss der Reaktionsgleichung:

$$3C_6H_3(CH_3)_2Br + PCl_3 + 6Na = 3NaCl + 3NaBr + P[C_6H_3(CH_3)_2]_3$$

in einen vollkommen trocknen, mit einem Rückflusskühler verbundenen Glaskolben ein Molekül Phosphortrichlorid (20 g), drei Moleküle Brom-m-Xylol (80,5 g), welche man im ungefähr 4fachen Volum wasserfreien Benzol gelöst hat und 40 g Natrium, etwa das Zweifache der berechneten Menge, so tritt bei gelindem Erwärmen im Wasserbade eine nach und nach heftiger werdende Reaktion ein. Dieselbe ist schwierig zu regulieren. Tritt sehr starke Erwärmung ein, so bilden sich einerseits viel schmierige Nebenprodukte, und andrerseits ist eine Explosionsgefahr nicht ausgeschlossen; kühlt man aber zu sehr ab, so hört die Reaktion bald ganz auf. Letztere geht am besten vor sich, wenn dabei das Benzol eben warm wird, sodass es schwach am Rückflusskühler herabtropft. Es darf das in feine Scheibchen geschnittene und sorgfältig von der Kruste befreite metallische Natrium hierbei auch nicht auf einmal eingetragen werden, sondern immer nur in kleinen Mengen, ein Umstand, der viel zu einer ruhigen Reaktion und zu einer guten Ausbeute beiträgt. Letzteres hängt auch noch von der Reinheit der anderen angewandten Substanzen ab.

Das Phosphorchlorür muss vollkommen rein sein. Ich benutzte von dem käuflichen Präparat nur den Teil der Fraktion, der bei 74° überging.

Das Brom-m-Xylol erhielt ich wie Weller[1]) durch Bromieren eines Gemisches von käuflichem m-Xylol in Schwefelkohlenstofflösung und Eisenchlorid in der Kälte. Das Produkt wurde erst mit Wasser, dann mit kalter, zuletzt mit heisser Natronlauge gründlich ausgewaschen und dann destillirt, nachdem vorher der Schwefelkohlenstoff für sich entfernt war. Der bei 202—203° übergehende Teil kam zur Verwendung, nachdem er durch Chlorcalcium vollkommen getrocknet war. Das als Lösungsmittel verwandte Benzol hatte längere Zeit über Chlorcalcium gestanden und war dann mehrere Male über Natrium destilliert bis es vollkommen wasserfrei war.

Um auch während der Reaktion den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern, ist es zweckmässig, den Kühler mit einem Chlorcalciumrohr zu versehen.

Die Reaktion ist nach circa 6—8 Stunden beendet, was man daran erkennen kann, dass hinzugegebene Natriumscheibchen nicht mehr angegriffen werden.

Die Flüssigkeit hat sich dann getrübt und eine gelbliche Färbung angenommen. Das Natrium ist vollkommen zerfallen und am Boden des Gefässes hat sich teilweise schön blau gefärbtes Chlornatrium abgesetzt. Man giesst nun die Benzollösung von dem Rückstande ab und wäscht letzteren mehrere Male mit heissem, wasserfreiem Benzol aus. Die ganze Lösung giebt man in einen Kolben und destilliert das Benzol fast vollständig ab, so weit, dass nur eine concentrierte dunkelgelb gefärbte Lösung zurückbleibt. Lässt man diese dann langsam erkalten, so entsteht eine gelbliche Krystallmasse, welche einen unangenehmen Geruch besitzt. Letzterer rührte von einer geringen Menge Nebenprodukte her. Giesst man nun von der Mutterlauge ab, so erhält man durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, worin die Nebenprodukte leicht löslich sind, das Hauptprodukt aber schwer löslich ist, schön glänzend weisse Nadelbüschel, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren vollkommen geruchlos sind und constant bei 154° schmelzen.

Die Ausbeute war eine fast quantitative.

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XX, 1718.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $P(C_8H_9)_3$, also das gesuchte Trixylylphosphin:

0,3572 g lieferten mit CuO verbrannt: 1,0900 g CO_2 und 0,2616 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 83,23%	83,20%
H 7,80%	8,11%

0,3261 g lieferten: 0,1035 g $Mg_2P_2O_7$.

P 8,95%	8,86%.

Das Trixylylphosphin ist leicht löslich in kaltem Aether und Benzol, auch Petroleumäther, schwer löslich in warmem Alkohol und unlöslich in Eisessig.

Ferner ist es in concentrierter Salzsäure wie in concentrierter Schwefelsäure leicht löslich. In verdünnter Jodwasserstoffsäure ist es nicht löslich. Auch direktes Jodieren mit Jod in petrolätherischer Lösung gab nur ein unbeständiges Produkt.

Ebensowenig beständig ist das Chlorid, welches ich darzustellen versuchte, indem ich Chlor in eine petrolätherische Lösung des Phosphins leitete.

Das Bromid ist nicht ganz so leicht zersetzlich, wenn auch nicht analysierbar. Ich versuchte es darzustellen, indem ich zu einer petrolätherischen Lösung des Phosphins langsam in der Kälte die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Petroleumäther gelöst, hinzugab. Es bildete sich ein gelblicher schwammiger Niederschlag, der sich aber an der Luft leicht zersetzte.

Aus diesem Körper, der wahrscheinlich das Bromid ist, erhält man leicht das:

m-Trixylylphosphinoxyd.

$(C_8H_9)_3\,P{:}O$.

Zu einer alkoholischen Lösung des obigen schwammigen Niederschlags gab ich wenig alkoholische Kalilauge, wodurch Bromkalium als weisser Niederschlag sich am Boden absetzte. Nach dem Abfiltrieren des Bromkalium fällte ich das Oxyd

mit viel Wasser aus seiner Lösung. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag. Von diesem wird abfiltriert, zu welchem Zweck erst derselbe vorher durch anhaltendes tüchtiges Schütteln vollkommen zu einem breiartigen Klumpen zusammengeballt werden muss, da er sonst mit der Lösung durch das Filter hindurchgeht. Durch Lösen in Alkohol und Verdunsten des letzteren erhält man dann das Oxyd in kleinen weissen Krystallen.

Das m-Trixylylphosphinoxyd ist im reinen Zustand ganz weiss.

Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Petroläther und heissem wässrigen Alkohol.

Die Analyse ergab:

0,2947 g $(C_8H_9)_3$ PO lieferten:
0,8595 g CO_2 und 0,1983 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 79,55%	79,53%
H 7,45%	7,46%

Bei diesem Oxyd tritt die Fünfwertigkeit des Phosphors deutlich zu Tage. Im m-Trixylylphosphin: $(C_8H_9)_3 = P$ ist er mit drei Valenzen gebunden, während er im Oxyd mit noch zwei Wertigkeiten das Sauerstoffatom bindet: $(C_8H_9)_3 \quad P = O$, also fünfwertig ist.

Ebenso wie Sauerstoff vom m-Trixylylphosphin aufgenommen wird unter Bildung eines Oxydes, geht auch das Phosphin mit Schwefel eine Verbindung ein.

m-Trixylylphosphinsulfid.

$(C_8H_9)_3$ P:S.

Erhitzt man die berechneten Mengen von m-Phosphortrixylyl und Schwefel in Schwefelkohlenstoff-Lösung in einem Kolben mit Rückflusskühler im Wasserbade, so bildet sich das m-Trixylylphosphinsulfid und scheidet sich beim Verdunsten des Petroläthers als eine weisse krystallinische Masse aus, welche noch mit wenig freiem Schwefel gemengt ist. Durch Lösen des Sulfids in Alkohol kann man es vom letzteren trennen und erhält es

dann beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in schönen glänzenden kleinen Prismen.

Das reine Sulfid schmilzt bei 167° und löst sich leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol, dagegen ist es unlöslich in Eisessig.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die abgewogene Menge des Sulfids mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt und nachher als Bariumsulfat gewogen.

0,2541 g Substanz ergaben:
0,1562 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S. 8,46%	8,42%.

Mit Sublimat geht das m-Trixylylphosphin eine Doppelverbindung ein, das:

m-Trixylylphosphinquecksilberchlorid.

$(C_8H_9)_3P.HgCl_2$.

Diesen Körper erhält man, indem man zu einer alkoholischen Lösung des Phosphins eine berechnete Menge Quecksilberchlorid, in demselben Lösungsmittel gelöst, zugiebt. Es bildet sich sofort ein schwerer weisser Niederschlag.

Derselbe ist unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol und Alkohol. Er ist schwer löslich in heissem Eisessig, woraus die Verbindung sich in matten, farblosen Krystallen ausscheidet.

Das m-Trixylylphosphinquecksilberchlorid zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 270°. Zur Bestimmung des Quecksilbers löste ich die Verbindung in heissem Eisessig, fällte in der Wärme mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber und zog es als Quecksilbersulfid in Rechnung

0,1976 g Substanz ergaben:
0,0743 g HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg. 32,41 %	32,39 %.

Additionsprodukte des m-Trixylylphosphins mit Alkyljodiden.

m-Trixylyläthylphosphoniumjodid.

$$(C_8H_9)_3P\begin{matrix}J\\ \diagup\\ \diagdown\\ C_2H_5.\end{matrix}$$

Erhitzt man in einem Kölbchen am Rückflusskühler das Phosphin einige Zeit mit überschüssigem Jodäthyl, worin ersteres leicht löslich, so bleibt, nach dem Abdestillieren des nicht in Reaktion getretenen Aethyljodids, eine braungelbe Masse zurück. Wäscht man diese wiederholt mit Aether, so bleibt schliesslich ein rein weisser Rückstand, den man aus Alkohol und Wasser in schönen, glänzend weissen Krystallen erhält.

Der Schmelzpunkt des reinen m-Trixylyläthylphosphniumjodids liegt bei 225 °.

Es ist in Aether unlöslich; letzterer daher zum Auswaschen der Verbindung verwendbar.

In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, leichter in wässerigem Alkohol, sehr leicht in reinem Alkohol.

Das Jod wurde einfach aus der alkohol-wässerigen Lösung des Jodids mit Silbernitrat gefällt. Es ist hierbei der Niederschlag nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Alkohol und Aether mehrere Male gut auszuwaschen um genaue Zahlen zu erhalten.

Die Analyse ergab:

0,1503 g Substanz lieferten: 0,0703 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 25,29 %	25,21 %.

Ebenso entsteht:

m-Trixylylmethylphosphoniumjodid.

$$(C_8H_9)_3P\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ J.\end{matrix}$$

Es wird hierbei das Trixylylphosphin im Ueberschuss von Jodmethyl gelöst und diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des im Ueberschuss angewandten Jodmethyls und Auswaschen des Rück-

standes mit Aether, erhält man das gewünschte Methyljodidprodukt in kleinen glänzend weissen Krystallen.

Das m-Trixylylmethylphosphoniumjodid schmilzt bei 230,5°.

Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und in Benzol, unlöslich in Aether.

Es lieferten:

0,2137 g Substanz = 0,1024 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 26,02 %	25,87 %.

Kocht man eine wässerige Lösung eines der beiden Jodide mit frisch gefälltem Chorsilber und filtriert dann von dem unlöslichen Theil ab, so entsteht beim Eindampfen des Filtrats eine weisse emailleartige Mase, die nicht krystallisiert zu erhalten ist. Dieser Körper ist jedenfalls ein:

m-Trixylylalkylphosphoniumchlorid.

Aus diesem entsteht, bei Benutzung der Aethylverbindung das:

m-Trixylyläthylphosphoniumplatinchlorid

$[(C_8H_9)_3PC_2H_5Cl]_2PtCl_4$,

wenn man zu der wässerigen Lösung des Chlorides die berechnete Menge Platinchlorid, ebenfalls in Wasser gelöst, giebt. Es fällt sofort ein gelblicher krystallinischer Niederschlag aus, den man durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen der letzteren in schönen Krystallen erhalten kann. Sie bilden kleine gebliche Täfelchen, die bei 252° schmelzen. Durch öfteres Umkrystallisieren tritt leicht Zersetzung ein:

Die Analyse ergab:

0,3461 g Substanz lieferten: 0,0617 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt. 17,88 %	17,76 %.

II.

m-Trixylylarsin und seine Derivate.

m-Trixylylarsin.

$[C_6H_3(CH_3)_2]_3Sb.$

Analog der Synthese des Trixylylphosphins verläuft die des Trixylylarsins:

$$3\,C_6H_3(CH_3)_2Br + AsCl_3 + 6\,Na = 3\,NaCl + 3\,NaBr + [C_6H_3(CH_3)_2]_3As.$$

20 g Arsenchlorür und 61 g Brom-m-Xylol in ätherischer Lösung überliess ich, mit 30 g Natrium in einem Glaskolben gemischt, 36 Stunden sich selbst. Die Reaktion trat binnen einer Viertelstunde ein und ging, ohne dass Erwärmung eintrat, ruhig innerhalb der oben angegebenen Zeit zu Ende. Ein Erwärmen auf dem Wasserbade war während der Reaktion auch nicht nöthig.

Wie bei dem Trixylylphosphin, so war auch hier bei der Darstellung des Trixylylarsins Hauptbedingung, dass alle gebrauchten Gefässe sowohl, als auch die angewandten Reagentien vollkommen rein und wasserfrei waren.

Das Brom-m-Xylol war auf dieselbe Weise dargestellt und behandelt, wie beim m-Trixylylphosphin.

Das käufliche Arsentrichlorid musste mehrere Male fraktioniert werden, und kam dann nur bei 134° vollkommen wasserklar überdestillierende Theil zur Verwendung.

Der als Lösungsmittel dienende Aether wurde wie gewöhnlich über Chlorcalcium getrocknet und dann über Natrium destilliert.

War es bei dem Trixylylphosphin nöthig, um eine zu heftige Reaktion zu verhindern, die feinen Natriumscheibchen von vornherein in kleinen Portionen hinzuzugeben, so konnte man hier beim m-Trixylylarsin sämmtliches zur Reaktion nöthige Natrium auf einmal zur ätherischen Lösung des Brom-m-Xylols und des Arsenchlorürs hinzugeben, ohne befürchten zu müssen, dass eine stürmische Umsetzung eintreten würde.

Nach dem Abfiltrieren von dem, meist aus schön gefärbtem Kochsalz bestehenden Rückstand und Auswaschen desselben mit Aether wurde letzterer fast ganz aus einem Kolben abdestilliert. Beim Erkalten des im Kolben verbliebenen Aethers krystallisierte dann das m-Trixylylarsin in kleinen weissen Nadeln heraus. Auch hier trat wieder ein eigenthümlicher Geruch auf, der aber nach dem Umkrystallisieren des Arsins aus einer Mischung von einem Theil Alkohol und zwei Theilen Petroläther nicht mehr wahrzunehmen war.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man schöne, grosse, glänzend weisse, durchsichtige Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Die Ausbeute betrug 65—70% der theoretischen.

Aus den in sehr geringer Menge erhaltenen Nebenprodukten erhielt ich durch Destillation ein Gemisch von Trixylylarsin und Trixylylarsinoxyd, jedoch in so geringer Menge, dass ich eine Trennung derselben nicht erst vornahm.

Das m-Trixylylarsin ist leicht löslich in Benzol, Aether, Petroläther, Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol. Warme konzentrierte Schwefelsäure löst es ebenfalls. Heisse konzentrierte Salpetersäure verwandelt es zu einer am Boden des Gefässes sich absetzenden Flüssigkeit. Unlöslich ist das Arsin in Salzsäure.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat ergab nachstehendes Resultat:

0,3336 g Substanz lieferten:
0,9024 g CO_2 und 0,2200 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 73,84%	73,77%
H 6,92%	7,01%

Die Arsenbestimmung führte ich nach den Angaben von Michaelis und La Coste[1]) aus. Die Substanz wurde hierbei in einer etwa 8 mm weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glase mit feinkörnigem Natronkalk gemischt, und unter Ueberleiten eines langsamen Sauerstoffstromes verbrannt; das Arsen

[1]) Annal. d. Chem. 201, 224.

wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhaltes durch Schwefelwasserstoff gefällt, in rauchender Salpetersäure gelöst und als pyroarsensaures Magnesium gewogen.

0,2357 g Substanz gaben:
0,0963 g $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
As 19,23 %	19,32 %

Mit Quecksilberchlorid bildet das m-Trixylylarsin die Doppelverbindung:

m-Trixylylarsinqueksilberchlorid.

$As(C_8H_9)_3HgCl_2$.

Man erhält diese Verbindung indem man eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid zu einer Lösung des m-Trixylylarsins in Petroläther giebt.

Es ist nicht nöthig, die Lösungen zu erwärmen, da die Reaktion schon in der Kälte vor sich geht. Der Körper fällt in kleinen weissen Krystallen als schwerer Niederschlag sofort aus.

Das m-Trixylylarsinquecksilberchlorid ist in Eisessig leicht löslich, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Petroleumäther.

Die reine Verbindung schmilzt bei 257 °.

Zur Bestimmung des Quecksilbers verfuhr ich wie bei der analogen Phosphorverbindung, indem ich das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus einer Eisessiglösung der Arsenquecksilber-Doppelverbindung fällte und dann als Schwefelquecksilber wog.

0,4672 g Substanz gaben: 0,1623 g HgS.

Berechnet:	Gefunden:
S 30,25 %	30,23 %.

m-Trixylylarsinbromid.

$(C_8H_9)_3AsBr_2$

wollte ich darstellen, indem ich zu einer Lösung des Trixylylarsins in Petroläther tropfenweise und unter beständigem Umschütteln die berechnete Menge Brom, ebenfalls in petroläthe-

rischer Lösung zufliessen liess. Es bildete sich sofort ein gelblich weisser Niederschlag, der aber an der Luft sich langsam zersetzte.

Ich benutzte daher den frisch gefällten Niederschlag, um aus ihm das Oxyd darzustellen.

m-Trixylylarsinoxyd.

$As(C_8H_9)_3O$

erhielt ich aus dem unbeständigen Bromid, indem ich dies sofort nach dem Ausfällen abfiltrierte und in wenig Alkohol löste. Durch wenig alkoholische Kalilauge fällte ich dann das Brom als Bromkalium aus, und trennte letzteres durch Filtrieren von der zurückgebliebenen Lösung, die ich darauf ein wenig eindampfte. Durch viel Wasser fällte ich dann das Oxyd aus als einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich nicht filtrieren liess. Durch anhaltendes kräftiges Schütteln ballte sich der Niederschlag vollkommen zu einer zähen klebrigen Masse zusammen, die man so leicht durch Filtrieren von der Flüssigkeit trennen kann. Löst man diese Masse in verdünntem Alkohol, so scheiden sich nach langem Stehen schöne durchsichtige, farblose Krystalle aus, die über Schwefelsäure und beim Erwärmen auf 100° ein Molekül Wasser verlieren.

Das reine m-Trixylylarsinoxyd schmilzt bei 114°.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sowie auch in Chloroform, dagegen unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther.

Die Analyse ergab:

0,2458 g Substanz lieferten: 0,6389 g CO_2 und 0.1482 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,93 %	70,87 %
H	6,65 %	6,67 %.

m-Trixylylarsinsulfid.

$(C_8H_9)_3As:S$

erhält man leicht durch längeres Erhitzen einer Lösung des m-Trixylylarsins in Schwefelkohlenstoff mit Schwefel am Rück-

flusskühler. Nach mehrstündigem Erhitzen destillierte ich den Schwefelkohlenstoff ab.

Es blieb eine gelblich weisse Masse als Rückstand.

Die Gelbfärbung rührte von dem in grösserem Ueberschuss angewandten nicht mit in Reaktion getretenen freien Schwefel her. Durch Lösen in Alkohol, Abfiltrieren vom freien Schwefel und Verdunstenlassen des Alkohols, schied sich das Sulfid in schön weissen, wie Seide glänzenden, prismatischen Krystallen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol, liegt der Schmelzpunkt dieser Krystalle bei 145°.

Das m-Trixylylarsensulfid löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Die nach Carius ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

0,4311 g Substanz lieferten: 0,2403 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 7,58 %	7,65 %.

Mit Alkyljodiden reagirt das m-Trixylylarsin nur theilweise und zwar nur mit dem Methyljodid, während Jodäthyl keine Veränderung des Arsins hervorruft.

m-Trixylylmethylarsoniumjodid.

$$(C_8H_9)_3As\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown J.\end{matrix}$$

ist durch Erhitzen von m-Trixylylarsin mit einem bedeutenden Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zu erhalten.

Während des mehrstündigen Erhitzens setzen sich Krystalle von m-Trixylylarsin an den Wänden des Gefässes ab. Diese Krystalle sind in der ersten Zeit noch vollkommen farblos und müssen durch Schütteln von den Wänden abgelöst werden. Nach einiger Zeit werden dann die Krystalle dunkler und zerfliessen schnell wieder, bis sie schliesslich gegen Ende der Reaktion nach dem Ansetzen sofort als ölige Flüssigkeit wieder herabfliessen. Man muss dann noch so lange weiter erhitzen, bis sich gar nichts Krystallinisches mehr an den Wänden absetzt. Die Reaktion verlief in 6—7 Stunden.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls, bleibt eine flüssige ölige Masse zurück, die, mit Aether längere Zeit geschüttelt, fest wird. Giesst man dann den Aether ab und löst in wenig Alkohol, so bleibt nach dem Abdestillieren des letzteren ein fester krystallinischer Rückstand, der durch mehrmaliges Auswaschen mit Aether vollkommen rein weiss wird.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser bilden sich schöne glänzend weisse Krystalle vom m-Trixylylmethylarsoniumjodid, die zwischen 178° und 180° schmelzen.

Dieses Jodid ist schwer löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol und warmem Eisessig, leicht löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol und Petroläther.

Durch Ausfällen des Jod mit salpetersaurem Silber erhielt ich aus:

0,2306 g Substanz: 0,1020 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 24,0%	23,85%

Ein m-Trixylyläthylarsoniumjodid erhielt ich, wie schon oben erwähnt, auf diese Weise nicht. Ich versuchte es noch darzustellen, durch Erhitzen von m-Trixylylarsin mit überschüssigem Jodäthyl im geschlossenen Rohr. Aber trotzdem ich 48 Stunden eine Hitze von 180° einwirken liess, trat keine Einwirkung ein; der Schmelzpunkt der nach dem Abdestillieren des Jodäthyls ausgewaschenen Krystalle war derselbe des angewandten m-Trixylylarsins.

Das

m-Trixylylmethylarsoniumchlorid,

welches ich durch Kochen einer wässerigen Lösung des Trixylylmethylarsoniumjodides mit frisch gefälltem Silberchlorid erhielt, verarbeitete ich, da es nicht gut krystallinisch zu erhalten war, sondern nur eine emailleartige Masse beim Eindampfen der wässerigen Lösung gab, gleich weiter zu dem:

m-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid.

$$[(C_8H_9)_3AsCH_3Cl]_2\,PtCl_4.$$

Aus der wässerigen Lösung des m-Trixylylmethylarsoniumchlorids fällte ich mit der berechneten Menge in Wasser ge-

löstem Platinchlorid das m-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid aus. Durch Umkrystallisieren des erhaltenen rothbraunen Niederschlags aus verdünntem Alkohol entstehen prachtvoll rothbraune Kryställchen, die bei 245° schmelzen.

Das m-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid ist leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser.

Das Resultat der Analyse ist:

0,2765 g Substanz ergaben: 0,0471 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 16,95%	17.03%.

Wie beim m-Trixylylphosphin, so war es mir auch bei dem m-Trixylylarsin nicht möglich, ein beständiges Chlor- oder Jod-Additionsprodukt zu erhalten. Die bei den diesbezüglichen Versuchen erhaltenen Produkte waren immerhin beständiger als die entsprechenden Phosphinderivate.

III.

m-Trixylylstibin und seine Derivate.

m-Trixylylstibin.

$(C_8H_9)_3Sb$.

Dieser Körper bildet sich, wie das m-Trixylylphosphin, nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$3C_6H_3(CH_3)_2Br + Cl_3 + 6Na = 3NaCl + 3NaBr + Sb[C_6H_3(CH_3)_2]_3.$$

Giebt man zu einem Molekül vollkommen reinen Antimontrichlorid und 3 Molekülen Brom-m-Xylol, beides in Benzol, und zwar in der 4fachen Menge, gelöst, die doppelte berechnete Menge in sehr feine Scheiben geschnittenes und von der Kruste sorgfältig befreites metallisches Natrium, so tritt nach gelindem Anwärmen eine sehr schnell an Heftigkeit zunehmende Reaktion ein, die durch beständiges Kühlen kaum zu regulieren ist. Es ist daher rathsam, mit nicht zu grossen Mengen zu arbeiten.

Die Bedingungen für einen günstigen Verlauf der Synthese sind hierbei dieselben, wie bei dem m-Trixylylphosphin und Arsin: die Substanzen und Apparate müssen vollkommen trocken sein.

Von dem zur Synthese verwandten käuflichen Antimontrichlorid wurde nur der bei 223° überdestillierende Theil benutzt. Benzol und Brom-m-Xylol wurden ebenso behandelt und dargestellt wie beim Phosphortrixylyl.

Zur Darstellung verwandte ich 30 g Antimontrichlorid und 88,6 g Brommetaxylol, in Benzol gelöst, und gab zuerst ungefähr 10 g von dem fein geschnittenen Natrium hinzu. Die Reaktion nahm ich in einem langhalsigen Glaskolben mit Rückflusskühler vor.

Das im Kolben befindliche Gemisch erwärmte ich zuerst ganz schwach auf dem Wasserbade. Es trat sofort die Reaktion ein, die an Heftigkeit zunahm, so dass ich fortwährend fliessendes kaltes Wasser über den Kolben laufen lassen musste. Ich gab deshalb, nachdem die 10 g Natrium vollständig in Halogennatrium übergeführt waren, nur noch das Natrium in Portionen von 5 g nach und nach zu. Die Reaktion verlief dadurch auch verhältnissmässig ruhiger. Nachdem ich im ganzen 46 g Natrium hinzugesetzt hatte und nachdem dann die Hauptreaktion vorüber war, hörte ich auf mit dem Kühlen und überliess die Reaktion sich selbst. Nach einiger Zeit erhitzte ich noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Nach 36 Stunden war die Reaktion vollkommen beendet, noch hinzugegebene Natriumscheibchen wurden nicht mehr angegriffen.

Die Lösung wurde sorgfältig abfiltriert, der Rückstand mit heissem wasserfreien Benzol gehörig ausgewaschen. Vom gesammten Filtrat wurde der grösste Theil des Benzols abdestilliert und der Rückstand erkalten lassen. Es bilden sich gelblich braune Nadelbüschel, die aber schon durch Abgiessen der Mutterlauge heller werden und auch dabei etwas von dem ihnen anhaftenden Geruch verlieren.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroleumäther und Alkohol entstanden vollkommen geruchlose filzartige Nadelbüschel von glänzend weisser Farbe.

Das reine m-Trixylylstibin schmiltzt bei 155°.

Es ist löslich in Benzol, Aether und Eisessig, schwer in Petroläther und heissem Alkohol.

Die Ausbeute betrug ungefähr 60% der theoretischen.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei erhielt ich aus: 0,2522 g Substanz 0,6119 g CO_2 und 0,1416 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 66,20%	66,14%
H 6,20%	6,22%.

Zur Antimonbestimmung verfuhr ich wie Michaelis und Gentzken[1]).

Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Aetzkalk überdeckt und in eine etwa 11 mm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glas geschoben. Sowohl vor wie hinter der Substanz befand sich eine 8 cm lange Schicht gekörnten Aetzkalkes und zwar ohne aufgeklopften Kanal. Die Röhre wurde dann ganz allmählich, von den beiden Enden nach der Mitte zu vorschreitend, erhitzt, und gleichzeitig zuerst ein langsamer Luftstrom, später ein Sauerstoffstrom so durchgeleitet, dass die Substanz ohne Entzündung und sichtbare Zersetzung verbrannte. Das Antimon wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhaltes durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit rauchender Salpetersäure oxydiert und als antimonsaures Antimonoxyd gewogen.

0,2563 g Subtsnz ergaben: 0,1073 g Sb_2O_4

Berechnet:	Gefunden:
Sb 27,58%	26,92%.

Im Gegensatz zum m-Trixylylphosphin und m-Trixylylarsin giebt das m-Trixylylstibin mit den drei Halogenen: Chlor, Brom und Jod Additionsprodukte, von denen das erste und das letzte schön krystallisierte Verbindungen sind. Die Schmelzpunkte der m-Trixylylstibin-Halogenverbindungen steigen mit fallendem Atomgewicht der Halogene.

---

[1]) Annal. d. Chem. 242, 176.

m-Trixylylstibinchlorid.

$(C_8H_9)_3SbCl_2$.

Leitet man trockenes Chlorgas in eine warme alkoholische Lösung des m-Trixylylstibins, so scheiden sich sofort beim Eintritt des Chlors schöne glänzend weisse Krystalle am Boden des Gefässes ab, welche bei 296° schmelzen.

Das m-Trixylylstibinchlorid löst sich leicht in Benzol, ist löslich in heissem Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

Die nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0,3024 g Substanz lieferten: 0,1713 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 14,03%	13,72%

m-Trixylylstibinbromid.

$(C_8H_9)_3SbBr_2$.

Es bildet sich, wenn man zu einer petrolätherischen Lösung des m-Trixylylstibins nach und nach in der Kälte eine petrolätherische Lösung der berechneten Menge Brom hinzutröpfeln lässt. Das Brom wird bei seinem Eintritt in die Stibinlösung sofort entfärbt, und es fällt ein schwammiger Niederschlag aus. Tritt keine Entfärbung mehr ein, so ist die Reaktion beendet. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich und krystallisiert daraus in kleinen wenig gefärbten Krystallen.

Dieses m-Trixylylstibinbromid schmilzt bei 209°.

Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Bei der Brombestimmung nach Carius lieferten:

0,1762 g Substanz: 0,1116 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
26,89%	26,33%.

m-Trixylylstibinjodid.

$(C_8H_9)_3SbJ_2$

bildet sich, wenn man zu einer petrolätherischen Lösung des m-Trixylylstibins eine solche der berechneten Menge Jod langsam

hinzufliessen lässt. Die Reaktion ist beendet, sobald keine Entfärbung mehr eintritt. Es bleiben nach dem Verdunsten des Petroleumäthers schöne kleine Krystalle von glänzend gelber Farbe zurück, die bei 150° schmelzen.

Das m-Trixylylstibinjodid ist löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, schwer in heissem Eisessig.

Die Analyse (nach Carius) ergab:

0,3472 g Substanz ergaben: 0,2337 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 36,86%	36,82%.

m-Trixylylstibinoxyd.

$(C_8H_9)_3SbO$.

Behandelt man ein Halogenadditionsprodukt des Stibins, am besten das Bromid, mit alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, so bildet sich das Oxyd. Es fällt Bromkali aus, während das Oxyd aus dem vom Bromkalium getrennten alkoholischen Filtrat mit viel Wasser als weisses amorphes Pulver ausgefällt wird.

Das m-Trixylylstibinoxyd schmilzt bei 241°.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Es löst sich ferner in Schwefel-Salpetersäure.

Die trockene Verbindung: $(C_8H_9)_3SbO$ gab mit chromsaurem Blei verbrannt folgendes Resultat:

0,1428 g Substanz ergaben: 0,3342 g CO_2 und 0,0789 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 63,85%	63,67%
H 5,98%	6,09%.

Auch das Sulfid lässt sich leicht aus den Halogenprodukten des m-Trixylylstibins, durch Austausch der beiden Halogenatome gegen ein Atom Schwefel, darstellen:

m-Trixylylstibinsulfid.

$(C_8H_9)_3SbS$.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine heisse alkoholische Lösung des m-Trixylylstibinchlorids, so bilden sich beim Ver-

dunsten des Alkohols feine glänzende Nadeln, welche bei 140° schmelzen.

Das m-Trixylylstibinsulfid ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Petroläther, Aether und Benzol, ferner in warmem Eisessig und Chloroform.

Den Schwefel bestimmte ich durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr:

Die Analyse ergab:

0,2934 g Substanz lieferten: 0,1457 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 6,85 %	6,74 %.

m-Trixylylstibinquecksilberchlorid.

$(C_9H_9)_3SbHgCl_2$.

Dieser Körper fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn man zu in Alkohol gelöstem m-Trixylylstibin eine heisse alkoholische Sublimatlösung giebt. Das m-Trixylylstibinquecksilberchlorid, welches man aus einer Lösung in Eisessig in grossen matten Krystallen erhält, ist leicht löslich in Chloroform und heissem Eisessig, unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Das Quecksilber fällte ich behufs Bestimmung mit Schwefelwasserstoff aus:

Die Analyse ergab:

0,2247 g Substanz lieferten: 0,0740 g HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 28,32 %	28,03 %.

Mit Methyl- resp. Aethyljodid verbindet sich das m-Trixylylstibin nicht.

Trotz längerem Erhitzen von Alkyljodid und dem Stibin am Rückflusskühler und im geschlossenen Rohr blieb das m-Trixylylstibin doch unverändert, wie der Schmelzpunkt bewies.

Nach vorliegenden Ergebnissen zeigen die drei interessanten Verbindungen: m-Trixylylphosphin, m-Trixylylarsin und m-Trixylylstibin im allgemeinen grosse Aehnlichkeit, haben aber

doch in der Darstellungsweise und der Additionsfähigkeit einige bemerkenswerthe Unterschiede aufzuweisen, die ich noch zum Schluss im Zusammenhange betrachten möchte.

Die Auswahl unter den Lösungsmitteln bei den drei verschiedenen Synthesen, ist nur eine sehr beschränkte. Nicht in jedem der bekannten Mittel gehen die Reaktionen so glatt vor sich und liefern so vorzügliche Ausbeuten, wie in den oben verwandten. Ich erhielt z. B. das Phosphin so gut wie gar nicht bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel; dagegen gab Benzollösung eine vorzügliche Ausbeute. Bei dem Arsin ist das Verhältniss gerade umgekehrt, während das Stibin sich in dieser Beziehung wie das Phosphin verhält.

Auffallend ist die verschiedene Additionsfähigkeit der drei Xylyle.

Das m-Trixylylphospin giebt äusserst leicht beim Erhitzen mit Methyl- und Aethyljodid schön krystallisierende Produkte, dagegen das Stibin gar nicht. Das Arsin hält sich in der Mitte zwischen beiden, indem es nur mit Methyljodid eine Verbindung eingeht, wogegen Erhitzen mit Aethyljodid es vollkommen unverändert lässt.

Bemerkenswerth ist die verschiedenartige Neigung der drei Verbindungen Trixylylphosphin, -stibin und -arsin sich mit Sauerstoff zu binden.

So gehen bei dem Phosphin das Bromid sowohl wie das Chlorid und Jodid sehr leicht in die Sauerstoffverbindung über, so dass die bezüglichen drei Halogenverbindungen nicht als beständige Körper zu erhalten sind.

Bei dem Arsin ist das Bromid, Chlorid und Jodid schon etwas beständiger.

Schön krystallisierende Verbindungen erhält man aber durch Chlorieren, Bromieren und Jodieren vom Stibin, die auch vollkommen beständig sind.

Unter den letzten drei Verbindungen hat das Chlorid den höchsten Schmelzpunkt (296°), dann folgt das Bromid (209°), zuletzt das Jodid, welches bei 150° schmilzt.